



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09174727 A**(43) Date of publication of application: **08 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

**B32B 5/18**  
**B32B 25/04**  
**B32B 27/32**  
**// C08K 5/10**  
**C08K 5/20**  
**C08L 23/18**  
**C08L 23/26**  
**C08L 83/04**  
**(C08L 23/26 , C08L 23:18 , C08L 27:00 )**

(21) Application number: **07336548**(22) Date of filing: **25 . 12 . 95**(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**

(72) Inventor: **KOBAYASHI KYOKO**  
**ITO YUICHI**  
**UCHIYAMA AKIRA**

(54) **LAMINATE AND AUTOMOTIVE INTERIOR AND  
 EXTERIOR COMPONENTS USING THE  
 LAMINATE**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide excellent flaw resistance by utilizing a polyolefin material which has a light weight, is easily recyclable and generates no harmful gas even by incineration.

**SOLUTION:** This laminate comprises [1] a skin layer made of a thermoplastic elastomer composition containing

a thermoplastic elastomer A which contains a crystalline polyolefin resin (a) and a crosslinked olefin rubber (b) and poly-1-butene resin B in such a manner that the weight ratio [A/B] of the elastomer A to the poly-1-butene B is in a range of 95/5 to 5/95, and a base material layer formed of a thermoplastic elastomer A' containing a crystalline polyolefin resin a' and a crosslinked olefin rubber b', a crystalline polyolefin resin or a polyolefin resin foam.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-174727

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 5/18			B 3 2 B 5/18	
25/04			25/04	
27/32			27/32	Z
// C 0 8 K 5/10	KEQ		C 0 8 K 5/10	KEQ
5/20	KEW		5/20	KEW
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-336548	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月25日	(72) 発明者	小林 恭子 千葉県市原市千禧海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 雄一 千葉県市原市千禧海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	内山 晃 千葉県市原市千禧海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 積層体およびそれを用いた自動車内外装部品

(57) 【要約】

【課題】 軽量で、リサイクルが容易で、しかも焼却しても有害なガスを発生しないポリオレフィン系材料を生成かし、耐傷付き性に優れた積層体およびそれを用いた自動車内外装部品を提供すること。

【解決手段】 [1] (1) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) とを含有する熱可塑性エラストマー (A) およびポリ1-ブテン樹脂 (B) を含有し、そして (2) 熱可塑性エラストマー (A) とポリ1-ブテン (B) との重量割合 [ (A) / (B) ] が 95/5 ~ 5/95 の範囲にある熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、 [1] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a') と架橋オレフィン系ゴム (b') とを含有する熱可塑性エラストマー (A')、結晶性ポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂発泡体から形成された基材層、とからなることを特徴とする積層体およびこれを用いた自動車内外装部品が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) とを含有する熱可塑性エラストマー (A) およびポリ1-ブテン樹脂 (B) を含有し、そして (2) 熱可塑性エラストマー (A) とポリ1-ブテン (B) との重量割合 [ (A) / (B) ] が  $95/5 \sim 5/95$  の範囲にある熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、

【1】 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a') と架橋オレフィン系ゴム (b') とを含有する熱可塑性エラストマー (A')、結晶性ポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂発泡体から形成された基材層、とからなることを特徴とする積層体。

【請求項2】 表皮層を構成する可塑性エラストマー組成物から、シリコンオイル (C)、エステル化合物 (D)、フッ素系ポリマー (E) および高級脂肪酸アミド (F) からなる群から選択される少なくとも1種を熱可塑性エラストマー (A) およびポリ1-ブテン樹脂 (B) の合計量100重量部に対して0.01~10重量部含有する請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 熱可塑性エラストマー (A) 中に、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) が、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) との合計量100重量部に対して10~70重量部存在する請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】 熱可塑性エラストマー (A) 中に、ステレン・ブタジエンゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、ブチルゴムおよびポリイソブレンゴムから選択される少なくとも1種のゴムおよび/または鉱油系軟化剤が、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) との合計量100重量部に対して5~100重量部存在する、請求項1~3のいずれかに記載の積層体。

【請求項5】 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) が結晶性ポリプロピレン樹脂であり、架橋オレフィン系ゴム (b) がエチレン・プロピレンランダム共重合体ゴムおよびエチレン・プロピレン・非共役エチランダム共重合体ゴムの少なくともいずれかの架橋ゴムである請求項1~4のいずれかに記載の積層体。

【請求項6】 熱可塑性エラストマー (A) が、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) を有機過酸化物の存在下に溶解、混練して得られる請求項1~5のいずれかに記載の積層体。

【請求項7】 基材層が結晶性ポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂発泡体から形成されている請求項1~6のいずれかに記載の積層体。

【請求項8】 基材層の結晶性ポリオレフィン樹脂が、結晶性ポリプロピレン樹脂である請求項7に記載の積層体。

【請求項9】 基材層のポリオレフィン樹脂発泡体が、ポリエチレン発泡体またはポリプロピレン発泡体である

請求項7に記載の積層体。

【請求項10】 ポリオレフィン樹脂発泡体が、架橋している請求項7または9に記載の積層体。

【請求項11】 積層体が自動車外装部品用であり、基材層の厚さが0.1~5.0mm、表皮層の厚さが5μm~2.0mmである請求項1~10のいずれかに記載の積層体。

【請求項12】 積層体が自動車内装部品用であり、基材層の厚さが1~3.0mmであり、表皮層の厚さが0.1~2mmである請求項1~10のいずれかに記載の積層体。

【請求項13】 請求項1~11のいずれかの積層体からなる自動車外装部品。

【請求項14】 請求項1~10および請求項12のいずれかの積層体からなる自動車内装部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系材料からなる耐傷付き性に優れた積層体およびそれを用いた自動車内外装部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、自動車内装材には、塩化ビニル樹脂が広く用いられている。塩化ビニル樹脂を用いた自動車内装材は、表面がエンボス加工によりシボ付けされて皮革模様を有する塩化ビニル樹脂層に、ウレタン発泡体層および必要に応じて樹脂骨材層で順次裏打ちされた積層体として用いられている。しかしながら、このような積層体は、煩雑な工程を経て製造されている。また、塩化ビニル樹脂は、焼却時に有害なガスを発生するため、環境を汚染するという問題がある。

【0003】 また、自動車外装部品であるサイドプロテクションモールには、塩化ビニル樹脂が広く用いられている。塩化ビニル樹脂は、耐傷付き性に優れた、かつ安価であるため、上記用途には非常に好適な材料である。しかしながら、塩化ビニル樹脂には、上記した問題がある。

【0004】 ところで、オレフィン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプの材料として、自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。また、近年、地球環境保護の観点から、焼却時に有害なガスを発生する塩化ビニル樹脂に代わって、有害なガスが発生しないオレフィン系樹脂あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーが使われるようになってきている。

【0005】 しかしながら、従来のオレフィン系樹脂あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形体は、塩化ビニル樹脂からなる成形体と比較して、耐傷付き性が劣るという欠点があり、その改良が強く望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、軽量で、リサイクル使用が容易で、しかも焼却しても有毒なガスを発生しない等のオレフィン系重合体材料の長所を生かし、耐傷付き性に優れ、自動車内外装部品に用いることができる素材を提供することである。本発明の他の目的は、上記素材を用いた自動車内外装部品を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および

11 (1) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) とを含有する熱可塑性エラストマー (A) およびポリ1-ブテン樹脂 (B) を含有し、そして (2) 熱可塑性エラストマー (A) とポリ1-ブテン樹脂 (B) との重量割合 [ (A) / (B) ] が 95 / 5 ~ 5 / 95 の範囲にある熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、

11 [1] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a') と架橋オレフィン系ゴム (b') とを含有する熱可塑性エラストマー (A')、結晶性ポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂発泡体から形成された基材層、とからなることを特徴とする積層体および該積層体を用いた自動車外装部品および自動車内外装部品により達成される。

【0008】以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的および利点が明らかとなる。

【0009】まず、表皮層を構成する熱可塑性エラストマー組成物について説明する。該熱可塑性エラストマー組成物について説明する。該熱可塑性エラストマーは、熱可塑性エラストマー (A) とポリ1-ブテン樹脂 (B) を含有する。

## 【0010】熱可塑性エラストマー (A)

11 [1] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) は熱可塑性エラストマーを構成する結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) としては、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンの単重合体または共重合体が挙げられる。上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) の具体的な例としては、以下のような重合体または共重合体が挙げられる。

- (1) エチレン単重合体 (製法は、低圧法、高圧法等いずれでも良い)
- (2) エチレンと、10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレート等のビニルモノマーとの共重合体
- (3) プロピレン単重合体
- (4) プロピレンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体
- (5) プロピレンと30モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体
- (6) 1-ブテン単重合体
- (7) 1-ブテンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィ

ンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体  
上記のコモノマーとしての他の $\alpha$ -オレフィンは、例えばエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等から1種以上適宜に選択することができる。なお、上記でコモノマーとしての他の $\alpha$ -オレフィンのモル%は、共重合体を構成する全繰返し単位を基準とする。以下、オレフィンのモル%はこれと同じくポリマーを構成する全繰返し単位を基準とする。

20 【0011】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) の中でも、結晶性ポリプロピレン樹脂が好ましく、プロピレン単重合体、プロピレンと10モル%以下の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレン含量が50モル%以上のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が特に好ましい。上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) は、単独であるいは組合せて用いることができる。結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) のメルトフローレート (MFR: ASTM D1238, 230°C, 2.16 kg 荷重、以下同じ) は好ましくは0.01 ~ 100 g / 10分、さらに好ましくは0.3 ~ 70 g / 10分の範囲にある。また、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) のX線法により求めた結晶化度は、通常5 ~ 100%、好ましくは20 ~ 80%の範囲にある。

30 【0012】熱可塑性エラストマー (A) 中、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィン系ゴム (b) の合計量100重量部に対し、好ましくは10 ~ 90重量部、より好ましくは10 ~ 80重量部、さらに好ましくは10 ~ 70重量部の割合で用いられる。上記割合で結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) が用いられると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の成形性が良好で、該組成物からなる表皮層の耐傷付き性および耐熱性が優れる結果となる。

40 【0013】[1] 架橋オレフィン系ゴム (b) は熱可塑性エラストマー (A) を構成する成分である架橋オレフィン系ゴム (b) は、炭素数2 ~ 20 の $\alpha$ -オレフィン含量が50モル%以上の $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の架橋物である。 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体として、例えば2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとの共重合体を挙げることができる。 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体として、具体的に下記 (1) ~ (4) で示されるゴムを例示することができる。

(1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム

[エチレン /  $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約 90 / 10 ~ 50 / 50]

(2) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

5

【エチレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約90/10  
~50/50】

(3) プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム  
【プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約90/10  
~50/50】

(4) 1-ブテン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム  
【1-ブテン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約90/10  
~50/50】

【0014】上記(1)~(4)の $\alpha$ -オレフィンとして、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等から適宜1種以上選択して用いることができる。

【0015】また、上記非共役ジエンとしては、炭素原子数6~20のもの好ましく、具体的にはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。このような非共役ジエンが共重合している上記(2)のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのヨウ素価は、25以下が好ましく、5~20がより好ましい。上記(1)~(4)の共重合体ゴムのムーニー粘度【ML1+4 (121℃)】は10~250が好ましく、特に30~150が好ましい。

【0016】また、 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合物の結晶化度は、X線法で測定して20%未満のものが好ましい。

【0017】架橋オレフィン系ゴム(b)は、上述した $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が架橋剤の存在下に $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を溶融混練する方法によって得ることができる。このとき、後で詳述する方法により、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)を共存させ、1回の操作で結晶性ポリオレフィン樹脂(a)と架橋オレフィン系ゴム(b)とを含有する熱可塑性エラストマー(A)を製造することもできる。

【0018】 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体から、架橋オレフィン系ゴム(b)を得るには、それ自体公知の方法、例えば少量割合の架橋剤の存在下に $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を溶融混練する方法によって得ることができる。このとき、後で詳述する方法により、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)を共存させ、1回の操作で結晶性ポリオレフィン樹脂(a)と架橋オレフィン系ゴム(b)とを含有する熱可塑性エラストマー(A)を製造することもできる。

【0019】熱可塑性エラストマー(A)中に、架橋オレフィン系ゴム(b)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)および架橋オレフィン系ゴム(b)の合計100重量部に対して10~90重量部、好ましくは20~90重量部、さらに好ましくは30~90重量部の割合で用いられる。

【0020】【III】好ましい熱可塑性エラストマー(A)および熱可塑性エラストマー(A)の調製法本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、結晶性ポリプロピレン樹脂と、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムもしくは架橋エチレン・

6

$\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムとを含有し、熱可塑性エラストマー(A)の中にあって、これらの成分が部分架橋された状態で存在し、かつ結晶性ポリプロピレン樹脂と架橋オレフィン系ゴムの重量割合(結晶性ポリプロピレン樹脂/架橋オレフィン系ゴム)が70/30~10/90の範囲内にあるものである。

【0021】好ましく用いられる熱可塑性エラストマー(A)のより具体的な例として、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)として結晶性ポリプロピレン樹脂を、架橋オレフィン系ゴム(b)として架橋エチレン・プロピレン共重合体ゴムおよび架橋エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムの少なくともいずれかを含み、その重量割合が70/30~90/10[(a)/(b)]であり、さらにこれらの成分の合計量100重量部に対して、後述するオレフィン系ゴム以外のゴムおよび/または鉱物油系軟化剤を5~100重量部含むものを挙げることができる。

【0022】熱可塑性エラストマー(A)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)と $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体とを含有するブレンド物を架橋剤、例えば有機過酸化化合物の存在下、該ブレンド物を溶融、混練することにより得ることができる。

【0023】上記有機過酸化化合物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルミルペルオキシド等が挙げられる。

【0024】これらのうちでは、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、中でも、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンが最も好ましい。

【0025】有機過酸化化合物は、結晶性ポリオレフィン樹

7

脂 (a) および  $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムの合計量 100 重量部に対して、好ましくは 0.05~3 重量部、より好ましくは 0.1~1 重量% の割合で用いられる。

【0026】上記有機過酸化物による架橋処理に際し、硫黄、 $p$ -キノンジオキシム、 $p, p'$ -ジベンゾイルキノンジオキシム、 $N$ -メチル- $N$ -4-ジニトロゾアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパール- $N, N'$ - $m$ -フェニレンジアレイドのようなペルオキシ架橋用助剤；あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレンジアクリレート、ポリエチレンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のような多官能性メタクリレートモノマー；ビニルブチレート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0027】上記のような化合物を用いることにより、 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムの均一かつ緩やかな架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱

い易く、結晶性ポリオレフィン (a) および  $\alpha$ -オレフィンランダム共重合ゴムとの相溶性が良好であり、かつ有機過酸化物を可溶化作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋が均一で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー (A) が得られる。

【0028】上記のような架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマーもしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の溶融混練物全体に対して 0.1~2 重量%、特に 0.3~1 重量% の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマーもしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が、上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー (A) は、架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマーもしくは多官能性ビニルモノマーが、エラストマー中に未反応のモノマーとして残存することが少ないため、加工の際に熟成層による物性の変化が生じることが少なく、しかも流動性に優れている。

【0029】混練装置としては、従来公知の混練装置、例えば開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等が用い\*

【補正された最終重量 (Y)】

$$\text{ゲル含量 [重量\%]} = \frac{\text{【補正された最終重量 (Y)】}}{\text{【補正された初期重量 (X)】}} \times 100$$

#### 【0035】ポリーブテン樹脂 (B)

熱可塑性エラストマーを構成するポリーブテン樹脂 (B) としては、以下の (1)、(2) および (3) で例示される (共) 重合体が好ましく用いられる。

(1) 1-ブテン単独重合体

\*られる。これらの内では、非開放型の混練装置が好ましく、混練は、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスの雰囲気で行うことが好ましい。

【0030】また、混練は、使用する有機ペルオキシの半減期が 1 分未満となる温度で行うのが望ましい。混練温度は、通常 150~280℃、好ましくは 170~240℃であり、混練時間は 1~20 分間、好ましくは 1~5 分間である。また、加えられる剪断力は、通常剪断速度で 10~10<sup>4</sup> sec<sup>-1</sup>、好ましくは 10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> sec<sup>-1</sup> の範囲である。上記のようにして結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と架橋オレフィンゴム (b) を含有する熱可塑性エラストマー (A) を得ることができる。

【0031】ここに、「架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量 (シクロヘキサン不溶解分) が 10% 以上である場合をいう。本発明においては、熱可塑性エラストマーのゲル含量が 20% 以上であることが好ましく、より好ましくは 30% 以上、さらに好ましくは 40~70% である。ゲル含量が上記範囲にある熱可塑性エラストマー (A) は、ゴム弾性が良好であり、機械強度および破断伸度にも優れた成形性を提供することができる。

【0032】【ゲル含量 (シクロヘキサン不溶解分) の測定法】熱可塑性エラストマーの試料を約 100 mg 秤量して 0.5 mm×0.5 mm×0.5 mm の細片に裁断し、次いで、得られた細片を密閉容器中にて 30 ml のシクロヘキサンに、23℃で 48 時間浸漬する。

【0033】次に、この試料を濾紙に取り出し、室温にて 72 時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分 (繊維状フィラー、充填剤、含量等) の重量を減じた値を「補正された最終重量 (Y)」とする。一方、試料の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン可溶性成分 (例えば軟化剤) の重量およびポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分 (繊維状フィラー、充填剤、顔料等) の重量を減じた値を「補正された初期重量 (X)」とする。ここに、ゲル含量 (シクロヘキサン不溶解分) は、下記数式により求められる。

【0034】

【数 1】

(2) 1-ブテンと 10 モル% 以下の他の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体

(3) 1-ブテンと 30 モル% 以下の他の  $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体

50 ト記のコモノマーとして他の  $\alpha$ -オレフィンは、具体

的にはエチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。その中でも、1-ブテンの単独重合体あるいは1-ブテンを主成分とした1-ブテンとエチレンまたはプロピレンとのランダム共重合体が特に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独であるいは2種以上併用して用いられる。

【0036】また、ポリ1-ブテン樹脂は1種単独であるいは2種以上併用して用いられる。ポリ1-ブテン樹脂(B)のMFR(メトルフローレート; ASTM D 1238, 230℃、2.16 kg 荷重)は、0.01~30の範囲のものが好ましい。

#### 【0037】熱可塑性エラストマー組成物およびその調製法

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前述した熱可塑性エラストマー(A)およびポリ1-ブテン樹脂(B)を含有する。そして、これらの重量割合〔(A)/(B)〕は60/40~5/95であり、好ましくは59/41~10/90であり、より好ましくは55/45~20/80である。

【0038】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、必要に応じて任意成分として、オレフィン系ゴム以外のゴムを配合することができる。

【0039】オレフィン系ゴム以外のゴムとしては、例えばステレン・ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、天然ゴム(NR)、ソルゴム(II R)等のジエン系ゴム、ポリイソブチレンゴム等を挙げることができる。

【0040】上記オレフィン系ゴム以外のゴムは、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造する任意の段階で添加することができるが、前述した熱可塑性エラストマー(A)を調製する段階で添加することが好ましい。オレフィン系ゴム以外のゴムは、結晶性オレフィン樹脂(a)と架橋オレフィンゴム(b)との合計量100重量部に対して、40重量部以下の割合で使用することが好ましく、より好ましくは5~20重量部の割合で使用すること。オレフィン系ゴム以外のゴムを使用することにより、柔軟性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

【0041】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、耐傷付き性を良好とする目的で、シリコーンオイル(C)、エステル化合物(D)、フッ素系ポリマー(E)および高級脂肪酸アミド(F)からなる群から選択される少なくとも1種を配合することが好ましい。そして、その配合量は熱可塑性エラストマー(A)およびポリ1-ブテン樹脂(B)の合計量100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。

【0042】上記シリコーンオイル(C)としては、具

体的にはジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル、テトラメチルトラフルオロトリシロキサン、変性シリコーン油等が挙げられる。中でも、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイルが好ましく用いられる。

【0043】シリコーンオイル(C)の動粘度〔JIS K 2283, 25℃〕は、1.0~30.000 cSt、好ましくは5.0~10.000 cSt、さらに好ましくは10.0~5.000 cStの範囲である。

【0044】また、上記エステル化合物(D)は、脂防族アルコールとジカルボン酸あるいは脂肪酸ととのエステルである。このようなエステル化合物(D)としては、具体的にはセチルアルコールと酢酸とのエステル、セチルアルコールとプロピオン酸とのエステル、セチルアルコールと酪酸とのエステル、牛脂アルコールと酢酸とのエステル、牛脂アルコールと酪酸とのエステル、ステアリアルアルコールと酢酸とのエステル、ステアリアルアルコールとプロピオン酸とのエステル、ステアリアルアルコールと酪酸とのエステル、ジステアリアルアルコールと酪酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、グリセリン1,2-ビス(2-ヒドロキシステアレート)、グリセリントリスステアレート、トリメチロールプロパントリスステアレート、ペンタエリトールテトラステアレート、ブチルステアレート、イソブチルステアレート、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、ペヘン酸エステル、カルシウムソープ含有ステアレート、イソトリデシルステアレート、セチルパルミテート、セチルステアレート、ステアリンステアレート、ペヘニルペヘネート、モンタン酸エチレングリコールエステル、モンタン酸グリセリニステル、モンタン酸ペンタエリトールエステル、カルシウム含有モンタン酸エステル等が挙げられる。中でも、ジステアリアルアルコールと酪酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、モンタン酸グリセリニステルが好ましく、特にジステアリアルアルコールと酪酸とのエステル、グリセリンモノステアレート、モンタン酸グリセリニステルが好ましい。

【0045】上記フッ素系ポリマー(E)としては、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、ビニルデンフルオリド共重合体等が挙げられる。中でも、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0046】上記高級脂肪酸アミド(F)としては、具体的には、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ヘパミン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド；エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、アラジン酸アミド、エライジン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エ

チレンビスオレイン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等が挙げられる。中でもエリカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドが好ましい。

【0047】上記(C)～(E)成分は、あらかじめ熱可塑性エラストマー(A)およびポリ1-ブテン樹脂(B)の少なくともいずれかに配合されていてもよい。

【0048】さらに、本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物中に、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、必要に応じて、公知の鉱物油系軟化剤、無機充填剤、耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケンおよびワックス等で例示される滑剤等の添加剤を添加することができる。これらはあらかじめ、熱可塑性エラストマー(A)およびポリ1-ブテン樹脂(B)の少なくともいずれかに配合されていてもよい。

【0049】このような無機充填剤としては、具体的に炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスバーレン、グラファイト、アルミナ等が挙げられる。

【0050】また、公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤としては、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤等が挙げられる。

【0051】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー(A)と、ポリ1-ブテン樹脂(B)とを、前述した割合で配合し、熔融混練することにより調製することができる。

【0052】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製において、上記の各成分を配合する際に、必要に応じて、シリコンオイル(C)、エステル化合物(D)、フッ素系ポリマー(E)および高級脂肪酸アミド(F)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分、オレフィン系ゴム以外のゴム、その他前述した任意成分を配合することができる。

【0053】上記の熔融混練の方法としては、熱可塑性エラストマー(A)の調製で上述した熔融混練の方法が望ましい。

【0054】次に本発明の積層体の基材層を形成する熱可塑性エラストマー(A')、結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン樹脂発泡体について説明する。

【I'】基材形成用熱可塑性エラストマー(A')熱可塑性エラストマー(A')は、前述した熱可塑性エラストマー(A)に関する記載を好ましい態様を含めて、そのまま適用することができる。

【0055】【II'】基材形成用結晶性ポリオレフィン樹脂

以下の如き炭素原子数2～20のα-オレフィンの単独

重合体または共重合体を挙げることができる。

(1) エチレン単独重合体

(製法は、低圧法、高圧法のいずれでもよい)

(2) エチレンと、10モル%以下の他のα-オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレート等のビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他のα-オレフィンとのランダム共重合体

(5) プロピレンと30モル%以下の他のα-オレフィンとのブロック共重合体

(6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他のα-オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独共重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他のα-オレフィンとのランダム共重合体

(10) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10～40dl/gの範囲内にある超高分子量ポリエチレン

(11) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10～40dl/gの範囲内にある超高分子量ポリエチレン15～40重量%と、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5dl/gの範囲内にあるポリエチレン60～85重量%とからなり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5～8.3dl/gの範囲内にある超高分子量ポリエチレン組成物上記のα-オレフィンとしては、具体的にエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。

【0056】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中でも、プロピレン単独重合体、プロピレンと10モル%以下の他のα-オレフィンとのランダム共重合体、あるいはプロピレンと30モル%以下の他のα-オレフィンとのブロック共重合体を用いることが特に好ましい。

【0057】結晶性ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート(MFR:ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重)は、好ましくは50g/10分以下、さらに好ましくは20g/10分以下の範囲にある。また、結晶性ポリオレフィン樹脂は、X線法により求めた結晶化度が通常5～100%、好ましくは20～80%の範囲にある。

【0058】【II'】基材形成用ポリオレフィン樹脂発泡体

上記発泡体は、ポリエチレンまたはポリプロピレンの発泡体为好ましく、より好ましくは架橋発泡体である。このような架橋発泡体の製法としては、例えば特公昭39-25500号公報、同40-25351号公報および同40-25352号公報等にアジド架橋剤を用いた方法が記載されており、この他に放射線照射法による架橋



13

発泡体等も知られている。また、これらの架橋発泡体は市販もされているので、その市販品をそのまま使用することもできる。これらの発泡体は、本発明の積層体を自動車用内装材として用いる場合は、約10〜50倍程度の発泡倍率であることが望ましい。

【0059】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂発泡体は、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

#### 【0060】積層体およびその製法

本発明の積層体は、前述した表皮層と基材層とから構成される。基材層と表皮層との積層方法は、最終製品の形状、大きさ、要求物性により異なり、特に限定されないが、例えば以下のような積層方法が挙げられる。

(1) 予め成形された基材層および表皮層の少なくとも一方の層が熔融する温度以上の温度で、カレンダーロール成形機、圧縮成形機等を用いて向層を熱圧着する方法。

(2) 予めシート状に成形された基材層あるいは表皮層を、押出成形、カレンダー成形をしている他方の層に熱圧着する方法。

(3) 多層押出成形機で基材層と表皮層とを同時に押出成形して熱融着する方法（共押出成形）。

【0061】積層体が自動車外装部品用途の場合、基材層は熱可塑性エラストマー（A'）または結晶性ポリオレフィン樹脂で構成されることが好ましい。自動車外装部品用途のとき、基材層の厚さは0.1〜50mmであることが好ましく、表皮層の厚さは5μm〜20mmであることが好ましい。また、積層体の厚さは0.5〜50mmであることが好ましい。

【0062】積層体が自動車内装部品用途の場合、基材層はポリオレフィン樹脂発泡から構成されることが好ましい。自動車内装部品用途のとき、表皮層の厚さは0.1〜2mmであることが好ましく、基材層の厚さは1〜30mmであることが好ましい。また、積層体の厚さは1.1〜30mmであることが好ましい。なお、表皮層の厚さは、天井材の場合、比較的薄くし、ダッシュボード、ホイールハウスカバー、各種ビラー、シート等の場合、比較的厚くする。

【0063】また、表皮層はいずれの用途であつても、必要に応じてエンボス加工されていてもよい。

#### 【0064】積層体の用途

本発明の積層体は、基材層と表皮層の層間接着性が著しく優れ、しかも機械的強度、耐熱性、耐老化性、耐候性、耐傷付き性、耐摩耗性および寸法安定性、特に耐傷付き性に優れている。また、熱可塑性エラストマー積層体は、ポリ塩化ビニル樹脂と比較して軽量でリサイクルが容易であり、しかも焼却しても有害なガスを発生することがない。

14

【0065】従って、本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、特に耐傷付き性が要求される用途、例えば自動車内装部品、自動車外装部品、家具、建材、家電用ハウジング、靴、スニーカー、スポーツ用品、事務用品、雑貨等の用途に有効に用いることができる。これらの中では、特に自動車内装部品、自動車外装部品、中でも共押出成形品に適した自動車内装品、自動車外装品に使用することが好ましい。

10

【0066】自動車内装部品の具体的な例としてはインストゥルメントパネル、ステアリングホイール、ビラーガーニッシュ、ユアバックカバー、ドアグラブ、コンソールボックス、シフトノブ、アシストグリップ、シートアジャスター、ルーバーガーニッシュ、ガレージオープナー、サンバイザー、バックミラーカバー、ルームミラーカバー、カップホルダー、コインボックス、レジスト、灰皿アッパー、ドアフレームガーニッシュ、ドアトリム、アームレスト、コラムカバー、インナーパネル、ガレージオープナーのハウジング、ダッシュボード、ホイールハウスカバー等を挙げることができる。また、自動車外装部品の具体的な例としてはサイドモールガーニッシュ、ウィンドウモール等を挙げることができる。なお、基材としてポリオレフィン樹脂発泡体を用いるときは、強度向上の目的で骨剤を用いることができる。骨剤それ自体およびその使用方法は良く知られており、それらを用いることができる。

#### 【0067】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例により説明する。

#### 【0068】実施例1

30

（表皮層の熱可塑性エラストマー（A-1）成分の合成）結晶性ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン【MFR：13g/10分、X線法により求めた結晶化度：72%】20重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム【エチレン含有量：78モル%、ヨウ素価：15、ムーニー粘度（ML1+4、121℃）：61】80重量部とこれらの混合物100重量部に対し、ジ-tert-ブチルペルオキサイド50重量%、ジビニルベンゼン40重量%およびパラフィン系鉱物油10重量%よりなる混合物0.7重量部をヘンシェルミキサーで攪拌混合した。次いで、これらの混合物を2軸押出機のホッパーからシンダー内に供給するとともにパラフィン系ゾレックスオイルが19重量部となるようにプランジャーポンプを用いてシンダー部へ直接注入しながら、窒素雰囲気下210℃で押出して熱可塑性エラストマー（A-1）のペレットを製造した。ゲル含量は90%であった。

40

【0069】（表皮層形成用熱可塑性エラストマー組成物の調製）熱可塑性エラストマー（A-1）のペレット90重量部とポリ1-ブテン樹脂（ホモポリマー、MF

R: 20 g/10分) 10重量部のペレットをヘンシェルミキサーで混合した後、再び押出機で混練し、熱可塑性エラストマー組成物ペレットを製造した。

(積層体の調製) 結晶性ポリプロピレン (P) (ホモポリマー、MFR: 15 g/10分) を230℃の温度でシート状に押出成形するとともに、その表面に上記の熱可塑性エラストマー組成物をシート状に共押出積層して、基材層の厚みが10mm、表皮層の厚みが2mmの共押出積層体を得た。

【0070】得られた積層体について、層間接着強度と表皮層表面の耐傷付き性を下記の方法に従って測定を行った。結果を表1に示す。

(a) 層間接着強度試験

試験方法: 180度剥离試験

試験片: 幅25mm、長さ100mm

引張速度: 25mm/分

(b) 耐傷付き性試験

積層体の表面層表面に20mm角のフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm<sup>2</sup>の圧力が掛かるように重りを載せて100回表皮層表面を往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付き性の評価を行った。

(耐傷付き性の5段階評価)

A: 傷が殆ど目立たない

B: 傷がやや目立つ

C: 傷が目立つ

\*

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
結晶性ポリプロピレン(P)								50
熱可塑性エラストマー(A-1)	70	50	50	50	50	50	100	50
ポリ1-ブテン樹脂	30	50	50	50	50	50		
シリコンオイル(C)			3					
エステル化合物(D)				1				
フッ素系ポリマー(E)					5			
高級脂肪酸アミド(F)						3		
基材層の種類	結晶性ポリプロピレン(P)	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
層間接着強度	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
耐傷付き性(積層体表皮層)	B	B	A	A	A	A	D	C

【0074】実施例7~12、比較例3、4

(表皮層形成用熱可塑性エラストマーの調製) 熱可塑性エラストマー (A-1) のペレットとポリブテン1-ブテン樹脂のペレット、結晶性ポリプロピレン樹脂 (P)、シリコンオイル (D)、エステル化合物 (D)、フッ素系ポリマー (E)、高級脂肪酸アミド (F) をそれぞれ表1に示す比率でヘンシェルミキサーで混合した後、再び押出機で混練し、表皮形成用熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

【0075】さらに、この熱可塑性エラストマー組成物のペレットを (株) 東芝製90mmφT-ダイ押出機

\*D: 傷がかなり目立つ

E: 表面が白化した

【0071】実施例2~6、比較例1~2

(表皮層形成用熱可塑性エラストマーの調製) 熱可塑性エラストマー (A-1) のペレットと前記ポリブテン1-樹脂のペレットまたは結晶性ポリプロピレン (P) のペレットおよびシリコンオイル (C)、エステル化合物 (D)、フッ素系ポリマー (E)、高級脂肪酸アミド (F) をそれぞれ表1に示す比率でヘンシェルミキサーで混合した後、再び押出機で混練し、熱可塑性エラストマー組成物ペレットを製造した。なお、上記 (C) ~ (G) 成分は下記のとおりである。

シリコンオイル (C): 東レシリコン社製、SH200  
エステル化合物 (D): グリセリンモノステアレート  
フッ素系ポリマー (E): ポリビニリデンフルオリド樹脂 (クレハ社製、KFポリマー-W-1000)  
高級脂肪酸アミド (F): エルカ酸アミド

【0072】(積層体の調製) 実施例1と同様にして共押出積層体を得た。得られた積層体について、層間接着強度と表皮層表面の耐傷付き性を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

【0073】

[表1]

(フルフライトスクリー、L/D=2.6、コートハンガーダイ) を用いて、220℃、引き取り速度2.5m/分でシート状に押し出し、押出された溶融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマー組成物と、ポリエチレンの架橋発泡体シート [積水化学 (株) 製、商品名 ソフトロン、発泡倍率30倍、厚さ3mm] と積層させた状態で一對のロール間を通した。その際、熱可塑性エラストマーシートは、ロール温度60℃のエンボ加工ロール側に、また架橋発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させるようにし、表皮層が0.5mmの厚さを有する積層体を製造した。

17

【0076】上記のようにして得た積層体とは別に、タルク【松村産業（株）製、商品名ET-5】を30%充填したポリプロピレン【プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量9モル%、MFR：0.5g/10分】から成形したプラスチックダンボール（ピッチ10mm、厚さ3mm）から自動車天井用骨材を成形するために、雄型および雌型のホットプレスを用い、95℃、2kg/cm<sup>2</sup>の加熱加圧条件下で40秒間のプレス成形を行い、その間に170℃に予備加熱された前記積層体を骨材成形品上に載置し、再度プレスして両者を\*10

18

\*熱成形一体化させ、自動車用天井材を成形した。

【0077】得られた天井材の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層の平滑な部分にフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm<sup>2</sup>の圧力が掛かるように重りを載せて、天井材上を100回往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付き性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3	比較例4
結晶性ポリプロピレン(P)								50
表皮層								
熱可塑性エラストマー(A-1)	70	50	50	50	50	50	100	50
ポリ1-ブテン樹脂	30	50	50	50	50	50		
シリコンオイル(C)			3					
組成				1				
エステル化合物(D)								
フッ素系ポリマー(E)					5			
高吸油防酸アミド(F)						3		
基材層の種類	結晶性ポリプロピレン(P)	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
骨材層の種類	タルク含有ポリプロピレン	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
耐傷付き性(積層体表皮層)	B	B	A	A	A	A	D	C

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、軽量でリサイクルが容易で、しかも焼却しても有害なガスを発生しない、耐傷

付き性に優れた積層体およびこれを用いた自動車用内外装部品が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

序内整理番号

FI

技術表示箇所

C08L 23/18

LCG

C08L 23/18

LCG

23/26

LCF

23/26

LCF

83/04

LRY

83/04

LRY

(C08L 23/26

23:18

27:00)